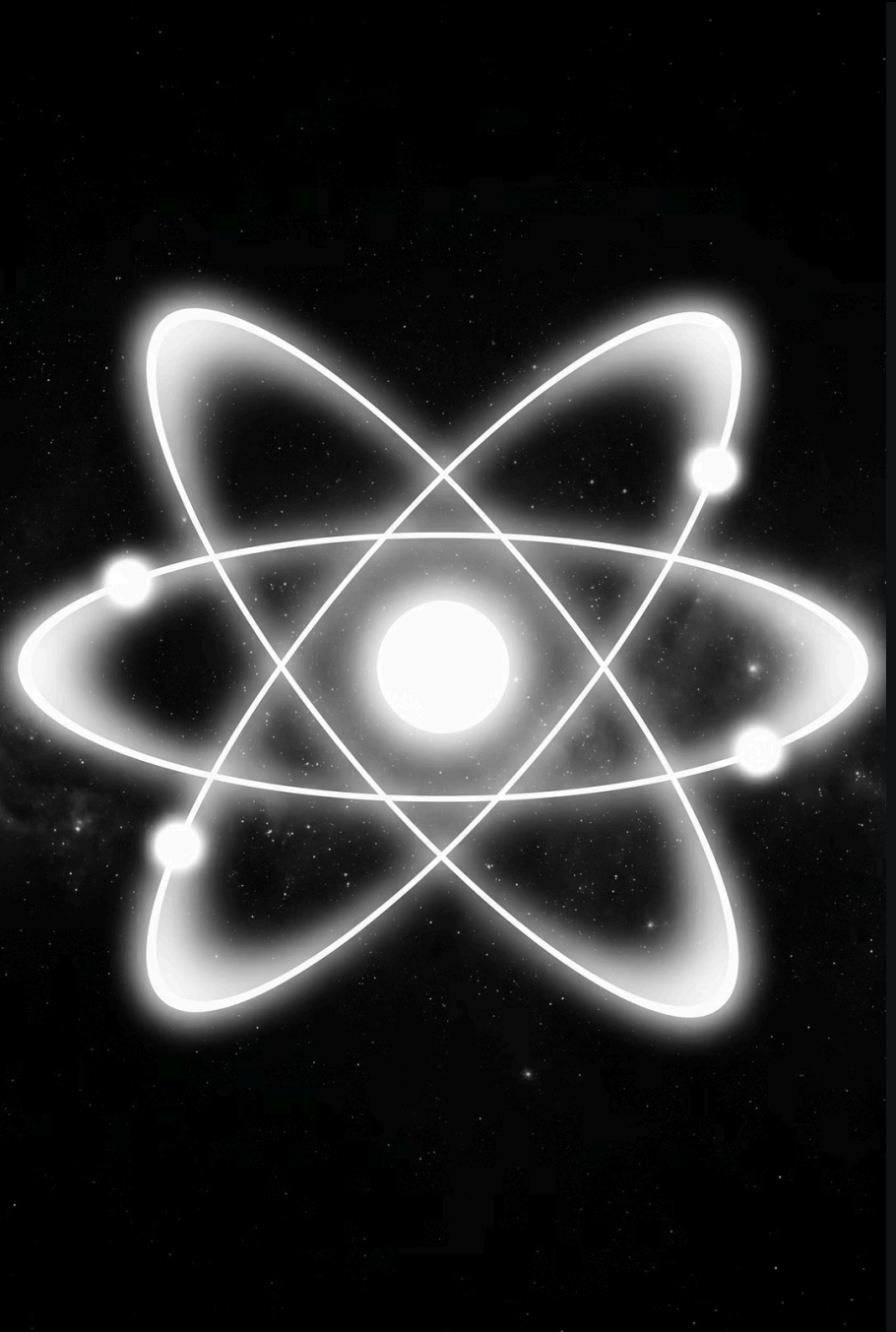
Çok Elektronlu Atomlarda Kendi İçinde Uyumlu Alan Modeli

Ders Sunumu

TERADİGMA



Atomun İç Dünyası: Basit Değil, Karmaşık

Atom dışarıdan küçük bir küre gibi görünse de içi; sürekli hareket, etkileşim ve dönüşüm barındıran dinamik bir sistemdir.

Olasılık Bulutları

Kuantum mekaniğiyle birlikte elektronların belirli yörüngelerde giden noktalar değil, çekirdek etrafında **olasılık bulutları** oluşturduğu anlaşıldı.

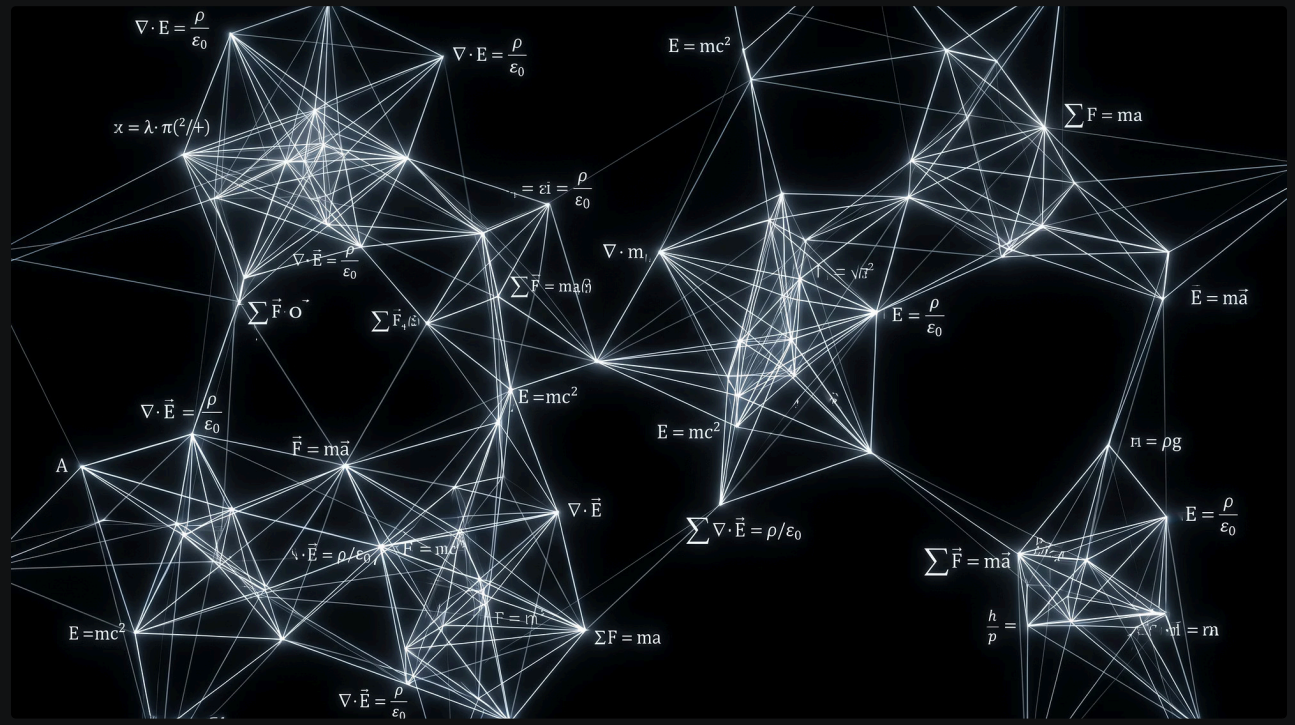
Tek Elektronlu Sistemler

Hidrojen gibi tek elektronlu sistemler analitik yöntemlerle tam çözülebilir.

İkinci Elektron

Sisteme ikinci elektron eklendiğinde tablo köklü biçimde değişir.

Çok Cisim Problemi: Matematiksel Düğüm



Çok elektronlu atomlarda elektronlar yalnızca çekirdek tarafından çekilmez; birbirlerini de iterler.

- Bir elektronun hareketi, diğer tüm elektronların anlık konumuna bağımlıdır
- Bu bağımlılık, N elektronlu bir sistemde 3N boyutlu birbirine kilitli denklemler doğurur
- Analitik (tam) çözüm imkânsızdır; **yaklaşık yöntemler** zorunlu hâle gelir

> 💭 Şuursuz parçacıklar bu karmaşık bağımlılık içinde nasıl düzenli bir yapı oluştururlar?

Hamilton Operatörü: Üç Terim, Bir Çıkmaz

Çok elektronlu atomun toplam enerjisi üç terimle ifade edilir.

Kinetik Enerji

Her elektronun hareket enerjisi — her elektron için bağımsız hesaplanabilir.

Çekirdek-Elektron Çekimi

Çekirdeğin elektronu çekme potansiyeli — her elektron için bağımsız hesaplanabilir.

Elektron-Elektron İtmesi

Elektronların birbirini itmesi (1/rij terimi) — denklemin değişkenlere ayrılmasını engeller; **sorun buradadır.**

⚠ İlk iki terim her elektron için bağımsız hesaplanabilir; üçüncü terim denklemin değişkenlere ayrılmasını engeller.

Ortalama Alan Yaklaşımı: Tekten Topluluğa

SCF teorisinin merkezinde **Ortalama Alan** (Mean Field) kavramı yer alır.

Her elektron, diğer elektronlarla tek tek etkileşmek yerine, onların oluşturduğu statik ve ortalama elektrik alanı içinde hareket eder gibi modellenir.

Bu sayede çok değişkenli devasa denklem, her elektron için ayrı ayrı çözülebilen tek elektronlu Schrödinger denklemlerine indirgenir.

Orkestra Analojisi

Ortalama alan yaklaşımını somutlaştırmak için bir orkestrayı düşünelim.

1 **Kaos Senaryosu**

Her müzisyen diğerlerini tek tek takip etmeye çalışsaydı kaos çıkardı.

2 **Genel Harmoni**

Bunun yerine her müzisyen, topluluğun oluşturduğu **genel harmoniyi** dinler ve buna göre çalar.

3 **SCF Modeli**

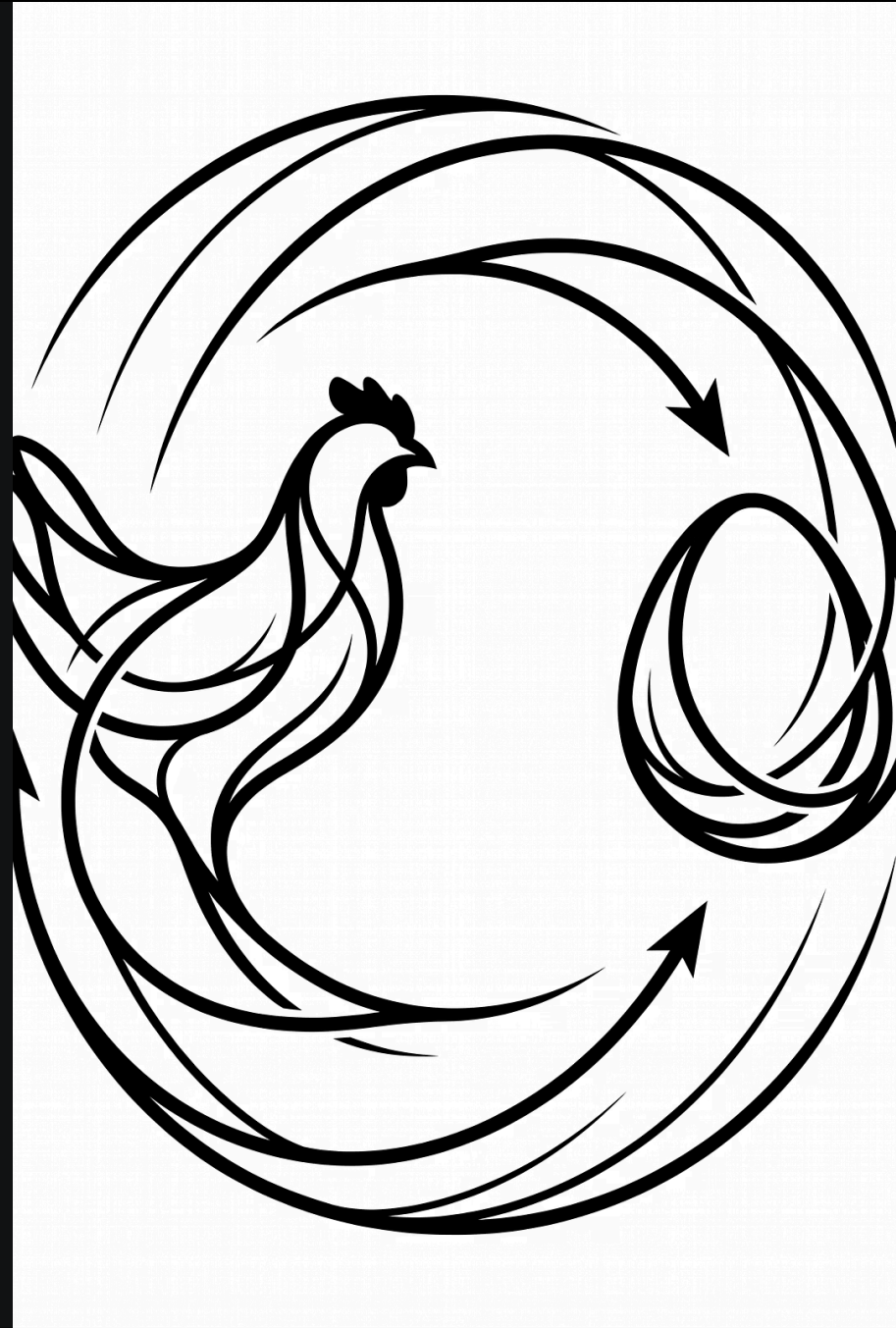
Her elektron, diğerlerinin oluşturduğu ortalama potansiyel (Veff) içinde bağımsız bir parçacık gibi modellenir.

Tavuk-Yumurta Paradoksu

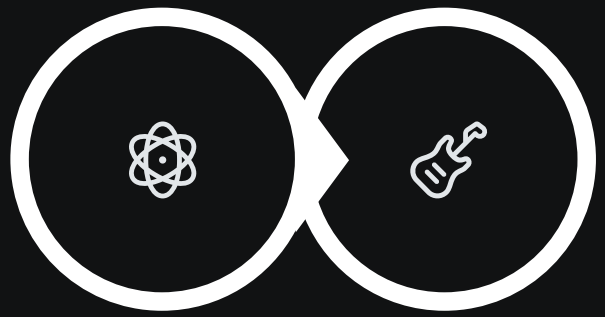
Ortalama alan yaklaşımı bir döngüsel sorun doğurur.

> Ortalama alanı hesaplamak için elektronların nerede olduğunu bilmek gerekir; elektronların nerede olduğunu bilmek için ise ortalama alanın ne olduğunu bilmek gerekir.

Bu paradoks, **İteratif (Tekrarlamalı) Yöntem** ile aşılır — yöntemin "Kendi İçinde Uyumlu" adını almasının sebebi de budur.



SCF İteratif Döngüsü: 1. ve 2. Adım



Başlangıç Tahmini

Alan Hesabı

Adım 1 — Başlangıç Tahmini
Elektronların uzayda nasıl dağıldığına dair bir ilk tahmin yapılır; genellikle hidrojen benzeri basit orbitaller kullanılır.

Adım 2 — Alan Hesabı
Bu tahmini elektron dağılımından yola çıkılarak elektronların oluşturduğu ortalama elektrik alanı (Fock Operatörü) hesaplanır.

SCF İteratif Döngüsü: 3., 4. ve 5. Adım

Schrödinger Çözümü

Hesaplanan yeni alan içinde her elektron için Schrödinger denklemi çözülür; yeni bir elektron dağılımı elde edilir.

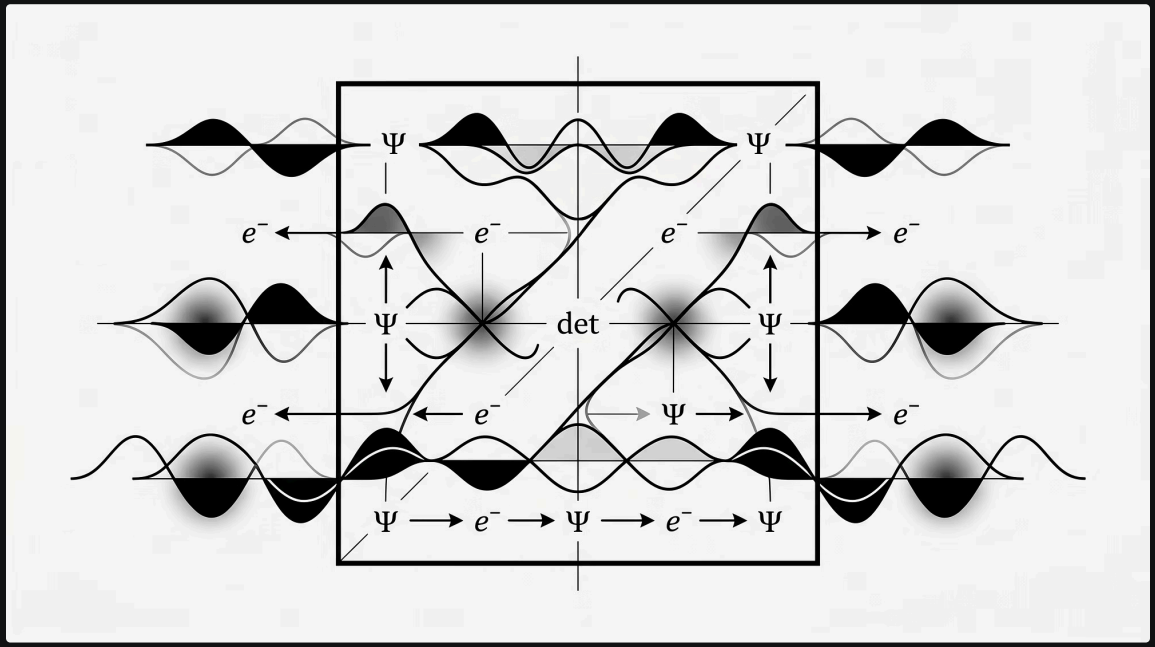
Karşılaştırma

Yeni dağılım, bir önceki adımdaki dağılımla karşılaştırılır.

Karar

Fark belirlenen hata payının altındaysa sistem "kendi içinde uyumlu" kabul edilir ve döngü biter; fark büyükse 2. adıma dönülür.

Hartree-Fock ve Slater Determinantı



SCF teorisinin en temel uygulaması **Hartree-Fock (HF) yöntemi**dir.

- Elektronlar fermiyondur; dalga fonksiyonu iki parçacık yer değiştirdiğinde işaret değiştirmelidir (antisimetri kuralı)
- Basit bir çarpım bu kuralı ihlal eder; bunun yerine **Slater Determinantı** kullanılır
- Determinantta iki satır (iki elektronun durumu) aynı olursa değer sıfır olur → o durum gerçekleşemez

Bu matematiksel yapı, **Pauli Dışlama İlkesi**'ni sisteme dayatır: Aynı atomda iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz.

Elektron Korelasyonu: Eksik Kalan %1

Hartree-Fock yöntemi toplam enerjinin yaklaşık %99'unu doğru hesaplar; ancak eksik kalan %1, kimyasal dünyada her şey demektir.

Kimyasal Önemi

Kimyasal bağların oluşumu, moleküllerin kararlılığı, ilaçların vücuttaki etkisi bu küçük enerji farkında gizlidir.

Elektron Korelasyonu

Bu eksik parçaya **Elektron Korelasyonu** adı verilir.

Kaynağı

Hartree-Fock'ta elektronlar birbirlerinin "ortalama" alanını hisseder; oysa gerçekte anlık ve şiddetli itişmeler söz konusudur.

Korelasyonun Doğası: Elektronların Dansı

Gerçekte bir elektron diğerine yaklaştığında yörüngesini anlık olarak değiştirerek diğerinden kaçınır — biri sağa giderken diğeri sola gider.

Coulomb Hole

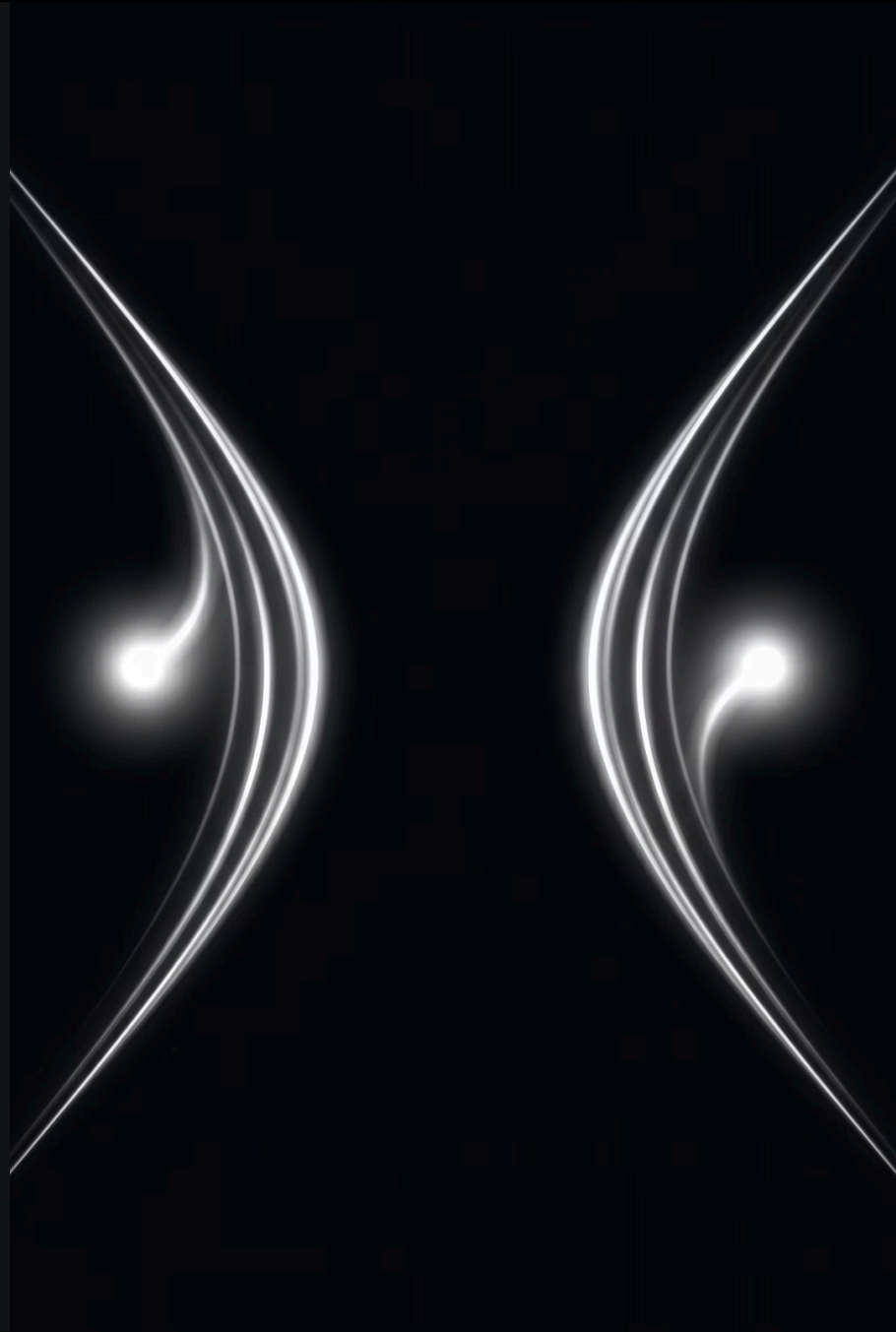
Bu anlık kaçınma hareketi **Coulomb Hole** olarak adlandırılır; elektronların birbirine çok yaklaşması engellenir.

Daha Kararlı Enerji

Sistem Hartree-Fock'tan daha düşük ve daha kararlı bir enerji düzeyine sahip olur.

Kimyasal Yapıştırıcı

Bilim insanları elektron korelasyonunu "kimyasal yapıştırıcı" olarak nitelendirir; kovalent bağlar ve van der Waals kuvvetleri bu senkronize harekete dayanır.



Korelasyon Türleri

Dinamik Korelasyon

Elektronların anlık itme kuvvetleri nedeniyle birbirlerinden kısa mesafeli kaçınmasıdır; Hartree-Fock'un en büyük eksiğidir.

Statik (Nondinamik) Korelasyon

Bağ kopması veya uyarılmış durumlar gibi tek bir Slater determinantının sistemi tanımlamakta yetersiz kaldığı durumlarda ortaya çıkar; dalga fonksiyonu birden fazla determinantın karışımı olarak yazılmalıdır.

Post-Hartree-Fock Yöntemleri

Eksik korelasyon enerjisini hesaplamak için geliştirilen yöntemler arasında MP2, CI ve Bağlı Kümeler (Coupled Cluster - CC) bulunur.

1

MP2

İkinci dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi; hızlı ve makul doğrulukta.

2

CI

Konfigürasyon etkileşimi; sistematik iyileştirme sağlar.

3

CCSD(T)

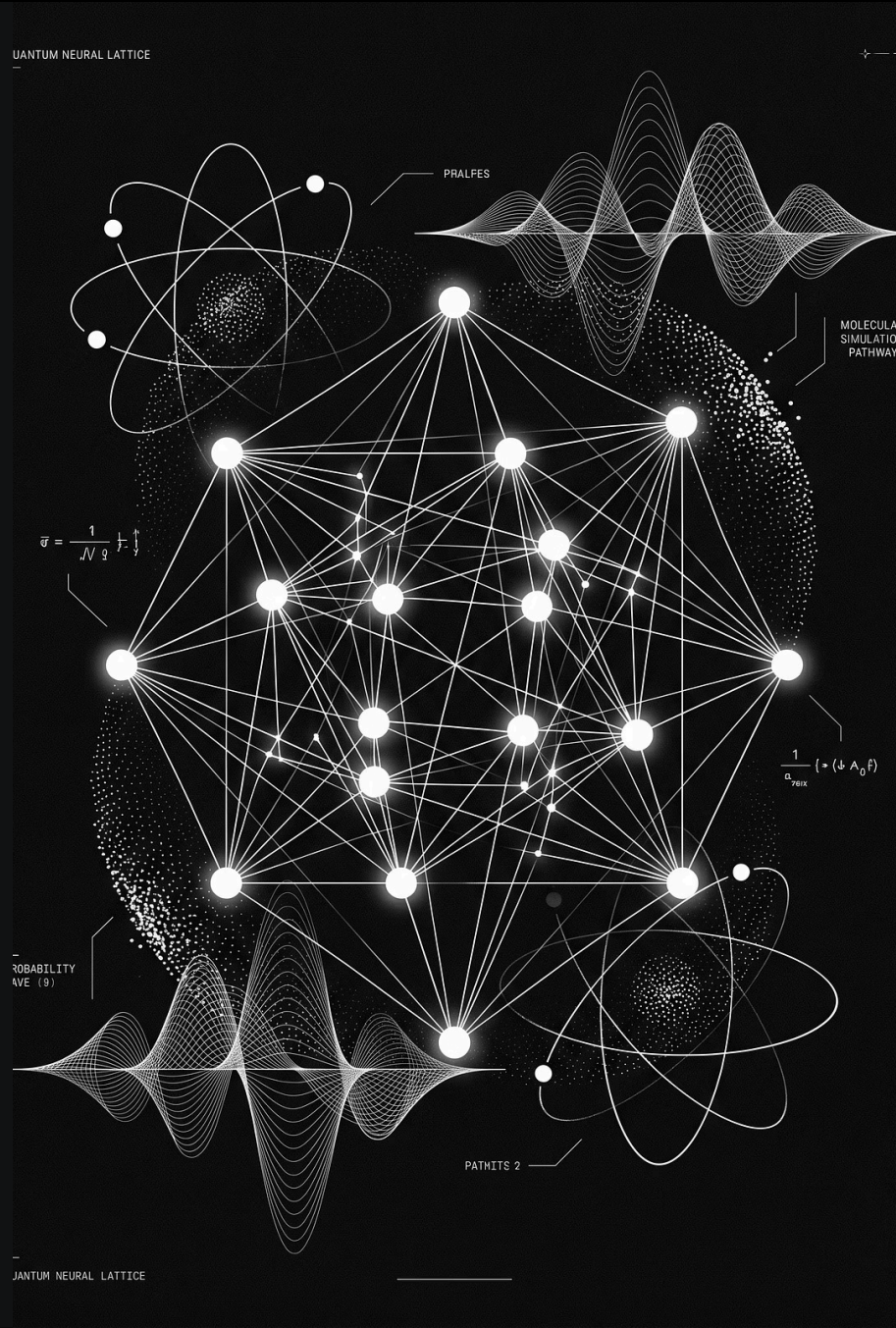
Kimyasal doğruluğun **"altın standardı"** olarak kabul edilir.

⚠ Hesaplama maliyeti çok yüksektir; elektron sayısı arttıkça gereken işlem gücü üstel olarak büyür (N^7 ile orantılı). Büyük moleküller için klasik bilgisayarlarla bu yöntemlerin kullanımı aylar veya yıllar sürebilir.

Yapay Zeka: DeepPot ve SCFNN Modelleri

2024-2025 yıllarında geliştirilen **DeepPot** ve **SCFNN** modelleri, ML algoritmalarını kuantum kimyasına entegre etmiştir.

- Fiziksel denklemleri doğrudan çözmek yerine elektronların davranış kalıplarını "ezberler"
- Binlerce atomluk sistemlerin kuantum özelliklerini, HF maliyetiyle ancak CCSD(T) hassasiyetiyle tahmin edebilir
- DeepPot-SE modeli suyun dielektrik sabiti gibi karmaşık makroskobik özellikleri atomik seviyeden hareketle belirleyebilmektedir



Kuantum Bilgisayarlar: Willow ve Kuantum Ekoları

2025'te Google Quantum AI, **Willow** çipi üzerinde çalışan **Kuantum Ekoları (Quantum Echoes)** algoritmasını duyurdu.

Hız

Klasik süper bilgisayarların 150 yılda çözebileceği bir korelasyon problemini dakikalar içinde çözebilmektedir.

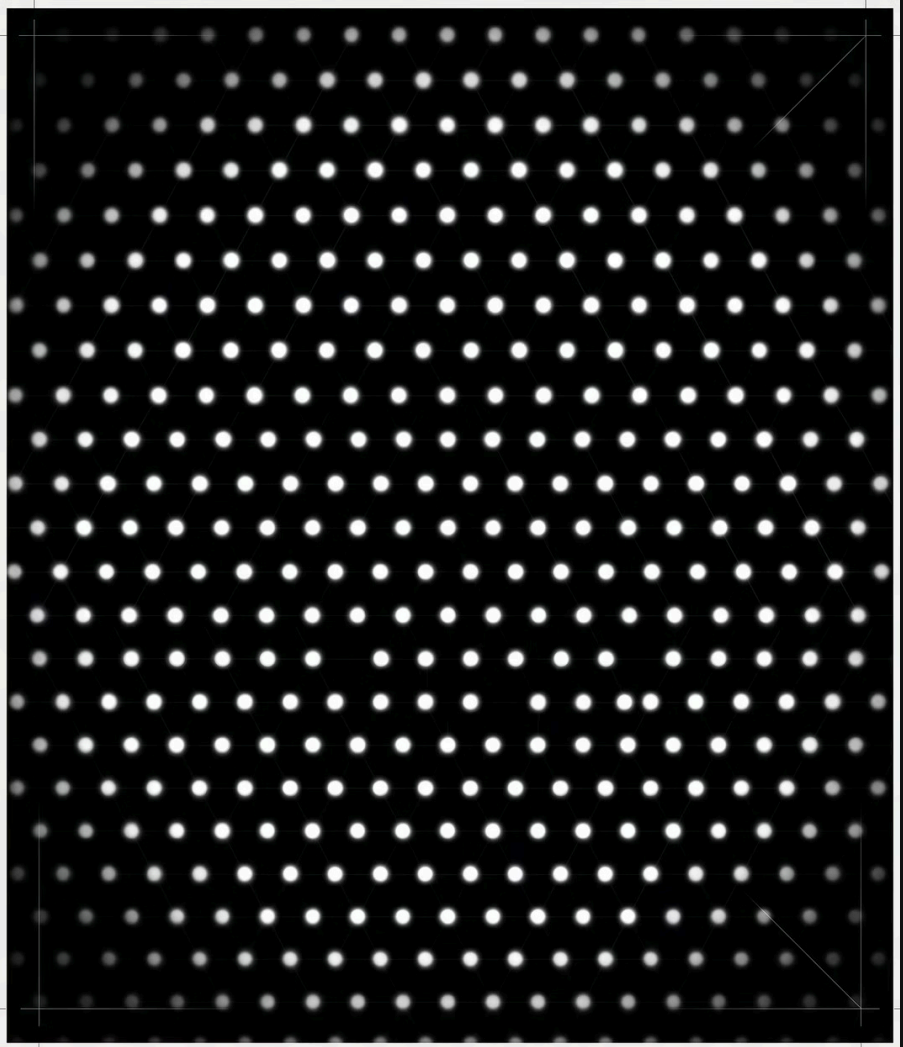
Yöntem

Algoritma, sistemin zaman gelişimini ileri-geri sararak elektronların "dolanıklık" (entanglement) derecesini ölçer.

OTOC

Bu büyüklük **OTOC** (Out-of-Time-Order Correlator) adıyla ifade edilir.

> 💭 Maddenin içindeki bu "gizli konuşmaları" ancak kuantum araçlarıyla dinleyebildiğimiz gerçeği ne anlama gelir?



Wigner Kristalleri: Donmuş Elektronlar

1934'te Eugene Wigner'ın öngördüğü ve 2024-2025'te grafen tabakaları arasında doğrudan görüntülenen bu yapı, korelasyonun en uç tezahürüdür.

1

Normal Koşullar

Elektronlar metal içinde sıvı gibi akışkan hareket eder; kinetik enerji baskındır.

2

Yoğunluk Düşer

İtme kuvveti (korelasyon) baskın hale gelir.

3

Donma

Elektronlar birbirlerinden maksimum uzaklıkta durmak için "donarak" sabit pozisyonlara geçer.

4

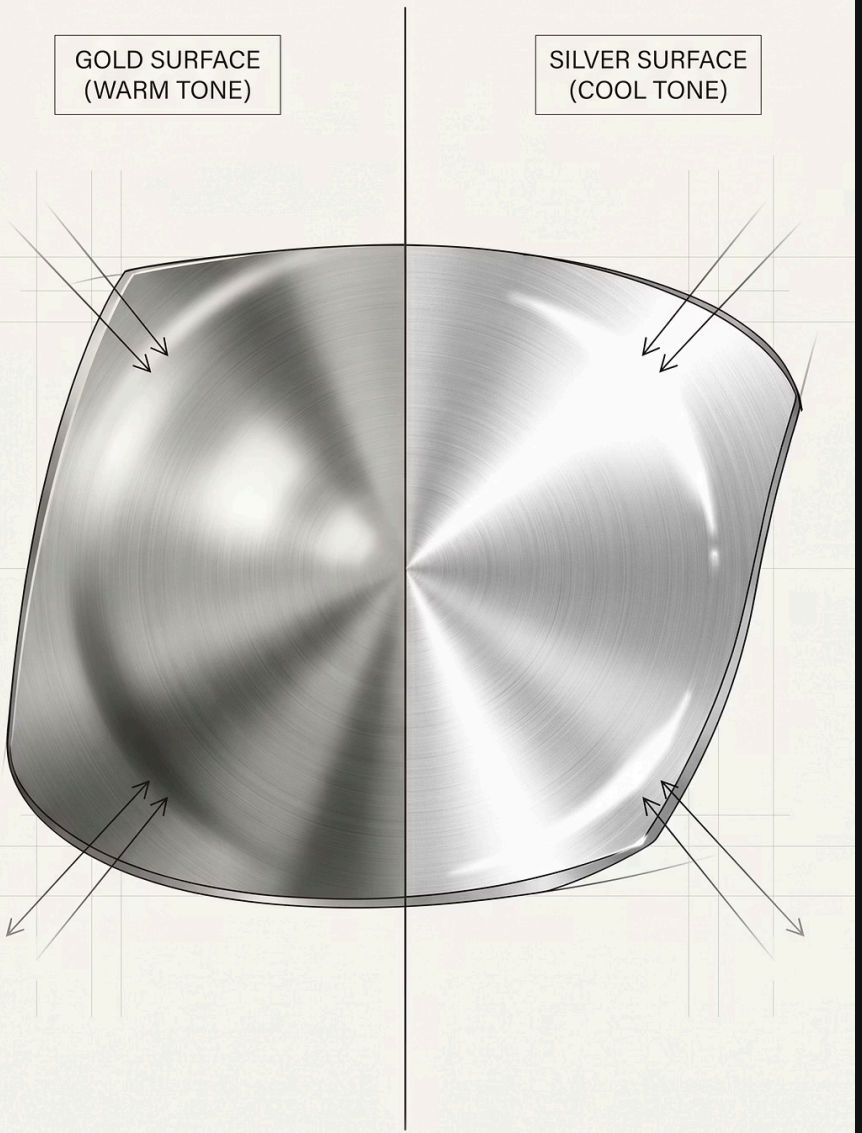
Üçgen Örgü

Mükemmel bir **üçgen örgü** oluşur — Wigner Kristali.

Relativistik Etkiler: Hız ve Kimya

Atom numarası arttıkça Özel Görelilik Teorisi devreye girer.

- Ağır atomlarda (Au, Hg, Pb...) en iç yörüngedeki (1s) elektronlar, çekirdeğe düşmemek için ışık hızına yaklaşan hızlarda hareket etmek zorunda kalır: $v \approx Z \cdot c / 137$
- Artan hız → relativistik kütle artışı → Bohr yarıçapı küçülür → **s ve p orbitalleri büzülür**
- İç orbitallerin büzülmesi çekirdeği daha iyi perdeler → dıştaki **d ve f orbitalleri genişler**



Altının Rengi: Relativistik Bir Sanat

Gümüş (Z=47) ile Altın (Z=79) aynı grupta yer alır; hammaddeleri benzerdir, ama görünümleri tamamen farklıdır.

Gümüş (Z=47)

Relativistik etkiler zayıf kalır; yansıtılan ışık tüm görünür spektrumu kapsar → gümüşi/beyaz.

Altın (Z=79)

Güçlü relativistik büzülme 5d–6s enerji farkını azaltır; daralan bu enerji aralığı mavi ışığın soğurulmasına yol açar; geriye kalan ışık gözümüze **altın sarısı** olarak yansır.

Altının rengi, ışık hızına yaklaşan elektronların relativistik davranışının doğrudan bir sonucudur.

Cıvanın Sıvılığı: Tek Protonluk Fark

Cıva (Z=80), altından yalnızca bir proton fazlasına sahiptir; ama bu tek fark dramatik sonuçlar doğurur.

- Relativistik büzülme şiddetlenerek 6s değerlik elektronlarını çekirdeğe çok sıkı bağlar.
- Bu elektronlar başka atomlarla bağ kurmaya isteksiz hale gelir → **İnert Çift Etkisi**
- Cıva atomları yalnızca zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutunur → oda sıcaklığında **sıvı** hâlde kalır.

> 💭 Aynı hammaddeden (proton, nötron, elektron), yalnızca sayı değişimiyle bu denli farklı özellikler ortaya çıkabiliyorsa, bu özellikleri parçacıklara kim yükledi?

Pauli İlkesi: Kuvvet mi, Emir mi?

Pauli Dışlama İlkesi bir itme kuvveti değil, bir **yasadır**.

Dyson ve Lenard (1967)

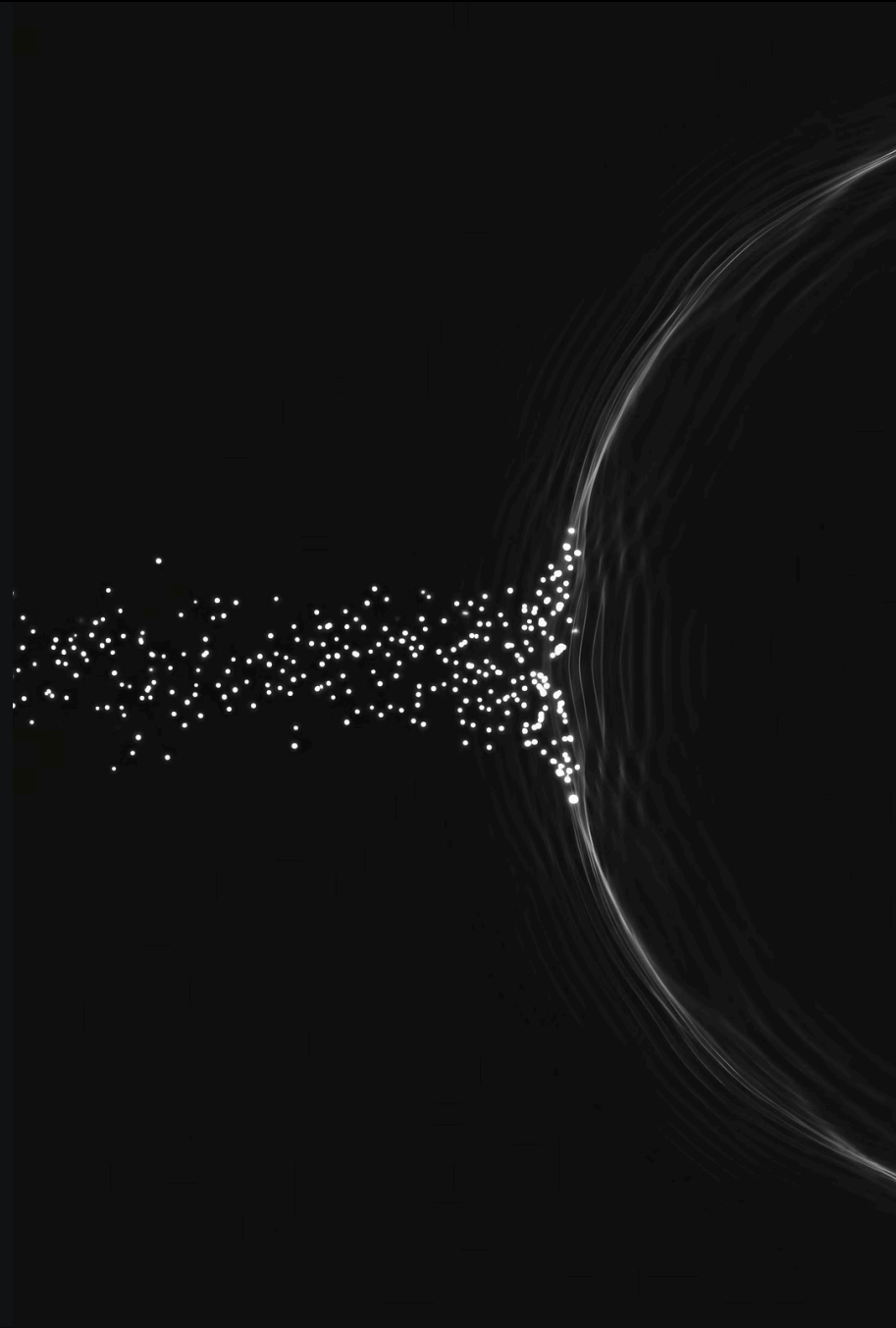
Elektronların bu ilkeye uymadığı bir senaryoda maddenin anında kendi üzerine çökeceğini matematiksel olarak kanıtladı.

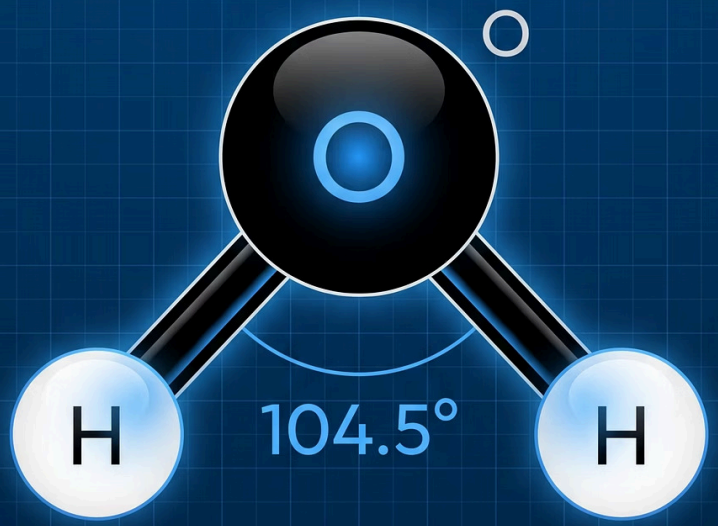
Elektromanyetik İtme Yetersiz

Elektromanyetik itme kuvveti tek başına kararlılığı sağlamaya yetmez; zıt yükler birbirini çeker ve sistem çöküme eğilimlidir.

Ontolojik Bariyer

Pauli ilkesi, atomun içine kodlanmış soyut ama mutlak bir bariyerdir. Elektronlar bu yasayı "tercih etmez"; bu yasaya göre hareket etmekle yükümlü birer görevlidir.





Suyun Bağ Açısı ve Hassas Ayar

Kuantum kimyası hesaplamaları, su molekülündeki (H_2O) bağ açısını **104.5 derece** olarak belirler.

Oluşum Mekanizması

Bu açı oksijenin sp^3 benzeri hibritleşmesi ve ortaklanmamış elektron çiftlerinin itmesiyle (VSEPR) oluşur.

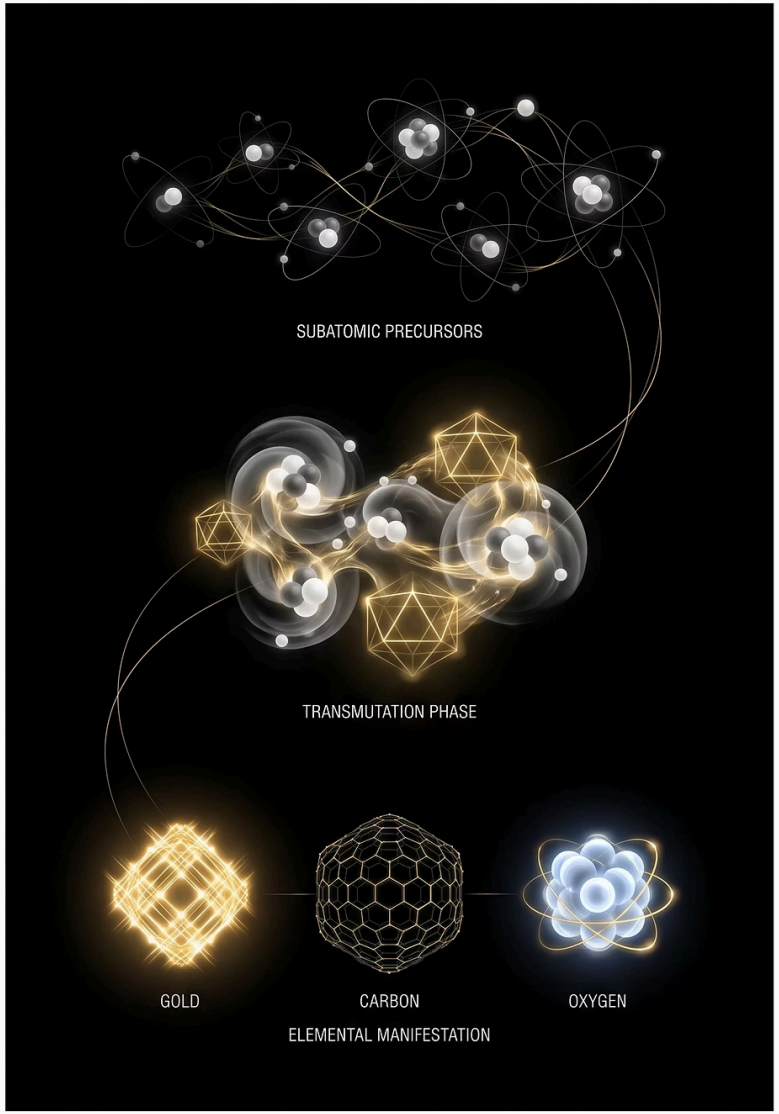
Hayati Önemi

104.5 derecelik bu hassas açı suyun kutupluluğunu, buzun su üzerinde yüzmesini ve DNA–protein yapısının korunmasını sağlar.

Evrensel Sabitler

Elektronun kütlesi, yükü veya Planck sabiti çok az farklı olsaydı bu açı değişir, su "hayat suyu" olma özelliğini yitirirdi.

Su molekülü bu açıyı kendi "kararıyla" ayarlamaz; bu geometri, yerleştirilmiş evrensel sabitlerin ve yasaların zorunlu bir sonucudur.



Hammadde ve Sanat: Protondan Altına

Evrendeki tüm elementler aynı üç parçacıktan (proton, nötron, elektron) inşa edilmiştir; onları birbirinden ayıran yalnızca bu parçacıkların sayısıdır.

Standart Hammadde

Hammadde standarttır ve ayırt edici bir bilince sahip değildir. Protonlar "ben altın olacağım" diye bir tercih yapamazlar.

Farklı Sanat Eserleri

Bu standart hammaddeden altının parlaklığı, karbonun sonsuz bağ kurabilme yeteneği, oksijenin yakıcılığı gibi birbirinden tamamen farklı "sanat eserleri" ortaya çıkar.

Emergent Sonuçlar

Bu özellikler parçacıkların kendisinde saklı değildir; SCF modeli, relativistik yasalar ve Pauli ilkesi gibi düzenleyici çerçeve devreye girdiğinde bütünde ortaya çıkan (emergent) sonuçlardır.

Genel Sentez: Kaosun İçindeki Kozmos

Bu derste ele alınan her kavram, maddenin mikro evrenindeki bütünleşik düzeni farklı bir pencereden gösterir.

SCF ve Hartree-Fock

Çözümsüz görünen çok cisim problemi, hassas bir iteratif uyumla çözülebilir hâle getirilir.

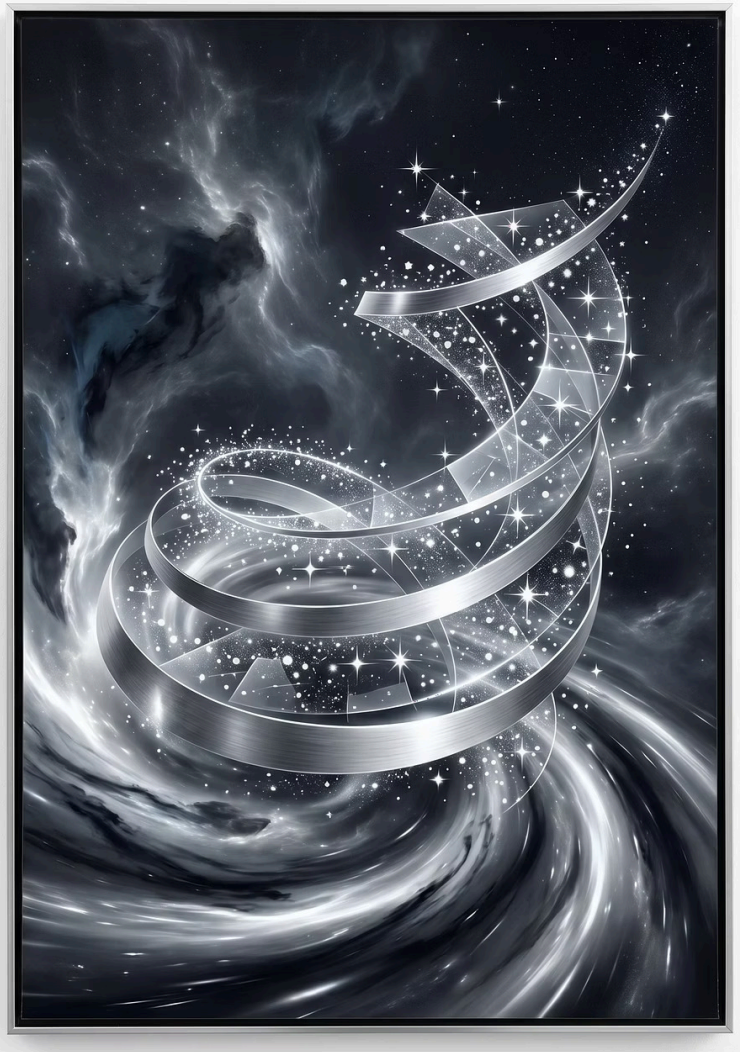
Elektron Korelasyonu

Eksik kalan %1, tüm kimyasal çeşitliliğin ve biyolojik yapının temelidir.

Pauli İlkesi

Maddeye sınır çizen, çökmesini engelleyen ve çeşitliliğe imkân tanıyan ontolojik bir bariyerdir.

Relativistik Etkiler

Yalnızca sayı değişimiyle (79 → 80 proton) renk, hâl ve kimyasal davranış kökten değişir.

> Parçacıklar bu yasaları koyan veya tercih eden bir fail değil; evrensel bir işletim sisteminin yasalarına göre hareket eden görevlilerdir.